

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

BEST AVAILABLE COPY



(51) 国際特許分類 B01J 35/02, 21/06, 23/06	A1	(11) 国際公開番号 WO98/58736  (43) 国際公開日 1998年12月30日(30.12.98)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02744</p> <p>(22) 国際出願日 1998年6月18日(18.06.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/163873 1997年6月20日(20.06.97) JP 特願平9/355767 1997年12月24日(24.12.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友金属工業株式会社 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 正木康浩(MASAKI, Yasuhiro)(JP/JP) 〒590-0984 大阪府堺市神南辺町2-76-1-1029 Osaka, (JP) 高橋 克(TAKAHASHI, Masaru)(JP/JP) 〒661-0014 兵庫県尼崎市上ノ島町3-25-4-406 Hyogo, (JP) 荻岐島健司(IKISHIMA, Kenji)(JP/JP) 〒651-2102 兵庫県神戸市西区学園東町3-18-5 Hyogo, (JP) 迫田章人(SAKODA, Akito)(JP/JP) 〒603-8178 京都府京都市北区紫竹下梅ノ木町35番地 Kyoto, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 穂上照忠, 外(HONOUE, Terutada et al.) 〒660-0892 兵庫県尼崎市東難波町5丁目17番23号 住友生命尼崎ビル 穂上特許事務所 Hyogo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: TITANIUM OXIDE-BASED PHOTOCATALYST, PROCESS FOR PREPARING THE SAME, AND USE THEREOF</p> <p>(54) 発明の名称 酸化チタン系光触媒とその製造方法および使用方法</p> <p>(57) Abstract A titanium oxide-based photocatalyst composed mainly of titanium oxide and crystalline zirconium titanate in an atomic percentage ratio (Zr/Ti) of 0.001 to 0.5. This photocatalyst may be used even in the form of a thin film fixed onto the surface of a substrate of a metallic material, an inorganic material, an organic material or the like. The photocatalyst can be prepared by baking a product of a reaction of a titanium compound with a zirconium compound in an atmospheric environment. This photocatalyst or a material carrying the photocatalyst thereon enables a harmful material in the atmosphere or in water, or a material deposited on the material to be decomposed, rendered harmless or removed under light irradiation.</p>		

# (57)要約

本発明の光触媒は、酸化チタンおよび結晶質のチタン酸ジルコニウムを主体とし、ジルコニウムとチタンの原子%比（Zr/Ti）が0.001以上0.5以下の酸化チタン系光触媒で、金属材料、無機材料、有機材料等の基材表面に薄膜状に固定した状態でも使用することができる。この光触媒は、チタン化合物とジルコニウム化合物との反応生成物を大気雰囲気下で焼成することにより製造することができる。この光触媒またはこの光触媒を表面に備えた材料により、大気中もしくは水中の有害物質、または前記材料への付着物質を光照射下で分解、無害化または除去することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴィエトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

## 明 細 書

## 酸化チタン系光触媒とその製造方法および使用方法

## 技術分野

本発明は、優れた光触媒作用を有する酸化チタン系光触媒およびこの酸化チタン系光触媒層を表面に備えた材料、ならびにそれらの製造方法と使用方法に関する。

## 背景技術

半導体にそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射すると、その照射面に強い還元作用を有する電子と強い酸化作用を有する正孔が生じる。このような状態の半導体の表面に接触した有機物等の物質は半導体の持つ強い酸化還元作用を受けて分解される。

最近、このような半導体の光触媒作用を、大気中、水中などに含まれる有害物質の分解や無害化、生活空間における防臭、防汚（固体表面の汚れ防止）、殺菌等の様々な環境浄化に利用する技術の開発が精力的に進められている。このような目的に使用される半導体光触媒には、比較的高い光触媒活性を有し、また安全性に優れ、化学的に安定な酸化チタンが最も適していると考えられている。

しかし、従来の酸化チタンは、酸化チタンそのものの光触媒活性が十分とはいえない。さらに、上述の環境浄化に適用する場合には、光触媒を金属やセラミックス等の材料の表面に薄膜状に固定した状態で使用するのが一般的であるが、そのような使用方法では、光触媒としての作用を発揮する光触媒の表面積（実反応面積）が制限されるので、光触媒効率をあまり大きくできないという問題がある。これらの問題を解決するために、さらに光触媒活性の高い酸化チタンの開発が望まれている。

酸化チタンの光触媒活性を向上させる技術としては、白金、パラジウム、ルテニウム等の貴金属を酸化チタンに添加する方法が試みられてきた（例えば、季刊化学総説(1994)、No.23、p.69～70）。しかし、このような改良された光触媒を用いても、汚染物質などを効果的に除去するには多量の光触媒が必要であり、高価な貴金属類の添加はコスト上昇を招くので、この光触媒の商業規模での使用は困難であった。

また、Environ.Sci.Technol., Vol.30(1996), P.647 には、酸化チタンに酸化ジルコニウムを添加した二元系酸化物光触媒が報告されている。この光触媒は、ゾル状の酸化チタンおよびゾル状の酸化ジルコニウムを混合し焼成することによって製造されている。焼成後の光触媒は、酸化チタンとチタン酸ジルコニウムによって構成されており、チタン酸ジルコニウムは非晶質であることを特徴としている。この光触媒は、比表面積が大きく、さらに表面に生じる酸点が触媒活性サイトとして機能するために、光触媒活性が向上するとされている。また、チタン酸ジルコニウムは酸化チタンの活性向上には寄与しないとされている。しかし、この光触媒の場合も、商業規模での実用に耐えるに十分な光触媒活性が得られていない。

一方、前述したように、光触媒は、材料の表面に薄膜状に固定した状態で使用するのが一般的であるが、そのための技術としては次のようなものが知られている。

例えば、特開平7-171408号公報には、難分解性結着剤を介して光触媒粒子を基体上に接着させた光触媒体が開示されている。ここに示された技術は、公知の方法で得られる光触媒粒子と難分解性結着剤を含有する塗料を各種製品などの基体表面に塗布して固化するものであり、この技術を適用することにより、各種製品の表面を比較的容易に光触媒体とすることができるとされている。

また、特開平9-173865号公報には、基体の表面にシリカ粒子

からなる担持層を設け、この担持層の表面にシリカ粒子よりも小さなチタニア粒子を設けた光触媒体が開示されている。この技術は、担持層を構成するシリカ粒子の密度を基体側で大きくして（小径のシリカ粒子を配して）、基体と担持層との密着力を高め、光触媒層側のシリカ粒子は粗に分散させて（径の大きいシリカ粒子を配して）、チタニア粒子を強固に接着させるものであり、ランプや照明器具の光反射面に適用した例が開示されている。

さらに、特開平9-171801号公報には、酸化チタンなどの金属酸化物あるいは金属水酸化物のゲルを含む光触媒粒子複合体を接着層を間に設けて基体に固定する技術が開示されている。

しかしながら、これらの技術では、前述したように光触媒の実反応面積が小さいことに加え、光触媒粒子を固定するために添加する結着剤や接着層によって光触媒の活性点が覆われ、光触媒活性が著しく低下する。また、基体に固定された光触媒層（皮膜）内においては光触媒粒子が結着剤等の中に埋没しあるいは弱い結合力で担持された状態であるため、その部分が起点となって皮膜に割れが発生するなどの問題があった。

また、上記の例に示されているように、基体表面への光触媒の固定は、成形された物品の表面への固定であり、表面に光触媒層を設けた後に加工されるような加工用材料およびその製造方法は開示されていない。これは、光触媒層を設けるとその基体の加工性が乏しくなって加工し難くなり、厳しい加工を施すと、光触媒層が剝離して製品品質を損ねたり、光触媒機能が悪くなるなどの問題があるためである。

そのため、例えば、建材、家電製品、自動車等に用いる素材の表面に光触媒層（皮膜）を設ける場合には、素材をこれらの製品形状に成形し塗装した後に、光触媒を含有する薬液をスプレー塗装あるいは刷毛塗り塗装する方法が採られる。しかしながら、スプレー塗装や刷毛塗り塗装方法は塗料ロスが大きく、製品の表面性状の不備等による歩留低下をも

たらし大幅なコスト高を招く。さらに、塗布対象物が成形品であるため、薬液を塗布した後乾燥するための大型の乾燥オープンやそのためのスペースが必要となるので、光触媒層（皮膜）が建材用、家電製品用、自動車の成形物基体表面に設けられている例はごく一部に過ぎない。

現在、建材や家電製品の加工用素材として、金属母材の表面にロールコート等の連続方式で最終の製品色または中間色を塗装した塗装金属板（プレコート金属板）が使用されている。塗装金属板の塗膜には塗装製品に必要とされる性能（塗膜の色、加工性、耐候性、耐食性、隠ぺい性、潤滑性など）が付与されているので、塗装金属板から所望の寸法に裁断し、成形加工し組み立てることで最終製品を得ることができる。このように、塗装金属板を素材として用いる加工方法は、組み立て後の塗装工程を省略または簡略化できるので、生産性が高く、経済性に優れている。このため、塗装金属板が建材や家電製品用の素材の主流となりつつあり、これらの用途に適用できる光触媒層を表面に備えた塗装金属板の開発が望まれている。

本発明は、上記従来技術における問題を解決し、優れた光触媒活性を有する酸化チタン系光触媒、およびこの酸化チタン系光触媒で形成された層を表面に備えた材料、ならびにそれらの製造方法と使用方法を提供することを課題としてなされたものである。

#### 発明の開示

本発明の酸化チタン系光触媒は、酸化チタンと結晶質のチタン酸ジルコニウムを主体とする光触媒で、酸化チタンとチタン酸ジルコニウムとが単に混合された状態にあるのではなく、強固に結合し、一体化された状態にある。そのため、光触媒活性が飛躍的に向上する。また、この酸化チタン系光触媒は、基材表面に薄膜状に固定した状態で使用することができ、特にこの光触媒の層を金属材料またはそれに塗装を施した塗装

金属板の表面に備えた材料は優れた光触媒性能と良好な加工性とを併せ有している。

本発明の要旨は、下記（１）の酸化チタン系光触媒、および（２）の前記酸化チタン系光触媒の層を表面に備えた材料、ならびに（３）および（４）のそれらの製造方法と、（５）の使用方法にある。

（１）酸化チタンおよび結晶質のチタン酸ジルコニウムを主体とし、チタンに対するジルコニウムの原子％比が０．００１以上０．５以下の酸化チタン系光触媒。

この酸化チタン系光触媒には、ハフニウム酸化物、ほう素酸化物および亜鉛酸化物のうちの少なくとも一種の酸化物が含まれていてもよい。

（２）酸化チタンおよび結晶質のチタン酸ジルコニウムを主体とし、チタンに対するジルコニウムの原子％比が０．００１以上０．５以下である酸化チタン系光触媒で形成された層を基材表面に備えた材料。なお、「基材」とは、粉末状の光触媒を薄膜状に固定して光触媒層を形成させる前のベースになる材料をいう。

前記の酸化チタン系光触媒には、ハフニウム酸化物、ほう素酸化物および亜鉛酸化物のうちの少なくとも一種の酸化物が含まれていてもよい。

前記の基材が金属材料またはその表面に塗装を施した塗装金属板で、基材と酸化チタン系光触媒で形成された層の間にバリア層を備えた材料は、優れた光触媒機能と良好な加工性とを兼ね備えた材料である。

酸化チタン系光触媒層に有機潤滑剤が含まれていれば、材料の成形加工性が向上する。

また、バリア層に光触媒不活性化処理が施されたルチル型および／またはブルッカイト型の酸化チタン粒子が含まれていれば、酸化チタン系光触媒層の耐候性が向上するとともに、バリア層の曲げ加工性が改善されるので、材料の成形加工性がさらに改善される。

（３）原料中のチタン化合物とジルコニウム化合物をチタンに対するジ

ルコニウムの原子％比が0.001以上0.5以下の範囲に入るように配合し、チタン化合物とジルコニウム化合物を溶媒中または空气中で反応させ、その生成物を大気雰囲気下で焼成する酸化チタン系光触媒の製造方法。

原料中に、ハフニウム化合物、ほう素化合物および亜鉛化合物のうちの少なくとも一種が含まれていてもよい。

(4) 酸化チタンおよび結晶質のチタン酸ジルコニウムを主体とし、チタンに対するジルコニウムの原子％比が0.001以上0.5以下である酸化チタン系光触媒層の形成用の配合材と、有機溶剤もしくは水を含む塗布剤、または、前記酸化チタン系光触媒層の形成用の配合材と結着剤を含み、もしくはさらに溶媒を含む塗布剤で基材表面を被覆した後、焼成する前記酸化チタン系光触媒で形成された層を基材表面に備えた材料の製造方法。

前記の酸化チタン系光触媒層の形成用の配合材に、ハフニウム化合物、ほう素化合物および亜鉛化合物のうちの少なくとも一種が含まれていてもよい。

基材として金属材料またはその表面に塗装を施した塗装金属板を用い、バリア層を形成する薬液で基材表面を被覆した後、乾燥してバリア層とし、次いで、上記(1)に記載の酸化チタン系光触媒の層を形成する薬液でバリア層の表面を被覆した後、乾燥すれば、前記の酸化チタン系光触媒の層が表面に形成された、優れた光触媒機能と良好な加工性とを兼ね備えた材料を製造することができる。

(5) 酸化チタンおよび結晶質のチタン酸ジルコニウムを主体とし、チタンに対するジルコニウムの原子％比が0.001以上0.5以下である酸化チタン系光触媒またはこの酸化チタン系光触媒で形成された層を基材表面に備えた材料により、大気中もしくは水中の物質または前記材料表面に付着した物質を光照射下で処理する酸化チタン系光触媒または



酸化チタン系光触媒層を表面に備えた材料の使用方法。

前記の酸化チタン系光触媒、または基材表面に形成された層状の酸化チタン系光触媒には、ハフニウム酸化物、ほう素酸化物および亜鉛酸化物のうちの少なくとも一種の酸化物が含まれていてもよい。

また、酸化チタン系光触媒で形成された層を基材表面に備えた材料が、金属材料またはその表面に塗装を施した塗装金属板を基材とし、基材と酸化チタン系光触媒で形成された層の間にバリア層を備える材料であってもよい。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、バリア層形成薬液または光触媒層形成薬液を塗布した後の好ましい乾燥条件を示す図である。

第2図は、実施例1における試験No.1-1ないし1-5の光触媒についてX線回折を行った結果のチャート図であり、二次X線の検出角と強度との関係を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の酸化チタン系光触媒（以下、単に「本発明の光触媒」または「この光触媒」ともいう）、およびこの光触媒で形成された層を表面に備えた材料、ならびにそれらの製造方法と使用方法について、以下に具体的に説明する。

##### （1）酸化チタン系光触媒

本発明の光触媒は、前記のように、酸化チタンおよび結晶質のチタン酸ジルコニウムを主体として構成される。「主体として」というのは、後述するように、非晶質のチタン酸ジルコニウムや、ハフニウム、ほう素および亜鉛の酸化物などが含まれる場合もあるからである。

本発明の光触媒は、下記（a）の構成上の特徴および下記（b）の作

用上の特徴を持っている。したがって、優れた光触媒活性が得られる。

(a) 本発明の光触媒は、酸化チタンと結晶質のチタン酸ジルコニウムを主体として構成されている。さらに、Tiに対するZrの原子%比( $Zr/Ti$ 、以下、Tiに対するZrその他の金属元素の比は原子%比を意味する)が0.001以上0.5以下である。

(b) 一般に光触媒の活性を高めるには、光励起による電子と正孔の生成、すなわち電子と正孔の分離(電荷分離)の効率を高めることが有効である。例えば、植物における光合成系では、光を吸収する色素と複数の電子伝達体とが植物葉緑体内に存在しており、それらの電子的相互作用によって電子と正孔は効果的に引き離され、安定かつ長寿命の電荷分離状態が達成されていることはよく知られている。

本発明の光触媒でも、結晶質のチタン酸ジルコニウムを酸化チタン粒子の中に存在させ、この二つの半導体の電子的相互作用を利用して光触媒として作用する酸化チタンの電荷分離の効率を高めている。すなわち、本発明の光触媒では、チタン化合物とジルコニウム化合物が反応して生成した結晶質のチタン酸ジルコニウムの一部は酸化チタン粒子にTi-O-Zr結合により強固に結合している。言い換えるならば、チタン酸ジルコニウムは酸化チタン粒子のバインダーの役目をもなしている。したがって、光触媒粒子は完全に一体化されたネットワーク構造をとり、そのため、前述の電子的相互作用はネットワーク内すべてに及んでいて、電子と正孔はより効果的に引きはなされる。その結果、酸化チタンの電荷分離の効率が高められ、光触媒活性は飛躍的に向上する。

さらに、結晶質のチタン酸ジルコニウムの存在は、酸化チタン粒子の成長を抑える働きがあり、その結果、酸化チタン内部で光生成した電子と正孔の粒子内での電荷再結合の確率を低くするという効果もある。

なお、チタン酸ジルコニウムが非晶質の場合には、半導体内部に電荷再結合の原因となる格子欠陥などが多く存在する。そのため、チタン酸

ジルコニウム自身の電荷分離効率が低く、酸化チタンの電荷分離の効率が高くならないので、光触媒活性の向上が少ない。

このように、本発明の光触媒では、結晶質のチタン酸ジルコニウムを酸化チタン粒子の中に存在させ（すなわち、両者を単に混合するのではなく、 $Ti-O-Zr$ 結合を介して一体化させ）、光触媒性能の向上効果が最大限に発現するように酸化チタン粒子とチタン酸ジルコニウムとを共存させているのである。

本発明の光触媒中の酸化チタンは、非晶質でも結晶質でもよい。結晶質の場合、アナターゼ型、ルチル型のいずれでもよい。これらの結晶型は、チタン化合物、ジルコニウム化合物を含む配合剤を焼成する際の焼成温度の選択によって定まる。

光触媒中のジルコニウム酸化物は、結晶質のチタン酸ジルコニウムとして存在させる。結晶質とする理由は前述のとおりである。ただし、調製法によって、チタン酸ジルコニウムは完全には結晶化しないことがあるが、わずかでも結晶質のものが含まれると活性の向上が認められる。

前記のように、本発明の光触媒に含まれる $Ti$ と $Zr$ の関係は、チタン酸ジルコニウムとして存在する $Zr$ と酸化チタンおよびチタン酸ジルコニウムとして存在する $Ti$ の比（ $Zr/Ti$ ）で表したとき、 $0.001$ 以上 $0.5$ 以下であることが必要である。 $0.001$ 未満ではチタン酸ジルコニウム結晶の量が少ないために、その効果が得られない。一方、 $0.5$ を超えると調製法によっては酸化チタンおよび結晶質のチタン酸ジルコニウムが生成しにくくなる。 $Zr/Ti$ のより好ましい範囲は、 $0.001$ 以上 $0.3$ 以下である。

また、この発明の酸化チタン系光触媒には、ハフニウム酸化物、ほう素酸化物および亜鉛酸化物のうちの少なくとも一種が含まれていてもよい。これらの金属酸化物は、光触媒活性の向上、反応選択性の向上、光触媒の劣化防止等の作用を持つほか、後述する配合材（焼成して光触媒

とするための配合材)を基材へ塗布する前に行う微粉碎の際の被粉碎性の向上等に有効である。

これらの酸化物の含有量は、光触媒中のTiに対する比( $M/Ti$ 、Mは酸化物に含まれる金属元素〈Hf、B、Zn〉で、酸化物を二種以上含有させた場合は、それらの金属元素の合計量を表す)で0.3以下が好ましい。0.3を超えて含有させると、酸化チタンおよびチタン酸ジルコニウムの構造が崩れやすくなり、光触媒活性が低下することが多いからである。これらの酸化物を添加する場合の下限は、0.001とするのが望ましい。

さらに、本発明の光触媒には、その内部および／または表面に、V、Fe、Zn、Ru、Rh、Pt、Ag、PdおよびCuのうちの少なくとも一種の金属および／または金属化合物を含有させることもできる。これらの成分を含有させることにより光触媒性能はさらに高められ、また、光触媒にこれらの成分自体の機能、例えばZn、Ag、Cuでは抗菌性、を付与することができる。なお、金属化合物としては、例えば金属の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、硝酸塩、ハロゲン塩などが挙げられる。

(2) 上記(1)に記載の酸化チタン系光触媒で形成された層を基材表面に備えた材料

この材料は、上記(1)に記載の、酸化チタンおよび結晶質のチタン酸ジルコニウムを主体とし、ジルコニウムとチタンの比( $Zr/Ti$ )が0.001以上0.5以下の酸化チタン系光触媒の層を表面に備えた材料である。前記のように、この光触媒には、ハフニウム酸化物、ほう素酸化物および亜鉛酸化物のうちの少なくとも一種の酸化物が含まれていてもよい。

基材としては、鉄、クロム、ニッケル、亜鉛、マンガン、アルミニウム、チタン、白金、モリブデン等、またはそれらの元素を主成分とする

合金等の金属材料、セラミック、陶磁器、ガラス、石英等の無機材料、樹脂、木材、活性炭等の有機材料などが適している。これらの材料（基材）は、単独で用いてもよく、二種以上からなる複合材として用いてもよい。

基材の形状は、用途等に応じて決めるのがよい。厚板、薄板などの板状、ビーズのような球状またはそのまま製品として使用されるような複雑な形状であってもよい。なお、基材の表面性状は、多孔質でも緻密質でもよい。

本発明の光触媒の層を表面に備えた材料は、基材として前記の金属材料またはその表面に塗装を施した塗装金属板（以下、この金属材料と塗装金属板を総称して、単に「金属板」と記す）を用い、基材と光触媒で形成された層の間にバリア層を備えた材料、すなわち、基材の表面（少なくとも片面）にバリア層を有し、さらにその上に上記（１）に記載の光触媒の層を備えた材料（以下、この材料を「光触媒機能を有する金属板」と記す）であってもよい。この材料は、優れた光触媒機能と良好な加工性とを兼ね備えた材料である。

以下に、この光触媒機能を有する金属板について詳述する。

金属板：

この光触媒機能を有する金属板において、基材としては、前記の金属材料の他、公知の塗装金属板が使用できる。金属材料は、その表面に各種のめっきを施したものであってもよい。また、塗装金属板の母材としては、各種の絞り加工用の冷間圧延鋼板や高張力の冷間圧延鋼板、またはこれらの冷間圧延鋼板にZnめっき、ZnとAl、Fe、Mn等とのZn系合金めっき、Alめっき、AlとMn、Zn等とのAl系合金めっき等のめっきを施した各種のめっき鋼板が一般的である。しかし、母材は、上述の鋼板やめっき鋼板に限定されず、各種の熱間圧延鋼板、またはそれに上述したような各種のめっきを施したものの、フェライト系、

オーステナイト系等各種のステンレス鋼板、あるいは、各種のアルミニウム板などでもよい。

金属板が塗装金属板の場合、母材の表面に施される塗装には、アクリル系、メラミン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、塩ビ系、その他、公知の有機樹脂系塗料を用いることができる。塗膜の厚さや色調は任意であるが、厚さは3～100 $\mu$ mのものが一般的である。

バリア層：

光触媒機能を有する金属板の基材が塗装金属板の場合、その塗膜は、光触媒粒子が直接接触すると、光触媒反応により生成する正孔の酸化作用により損傷される（以下、このような損傷を「チョーキング」と記す）。そこで、塗装金属板の塗膜と本発明の光触媒の層との中間に光触媒作用を遮蔽できる物質を薄膜状に介在させて、光触媒作用による塗膜のチョーキングを防止する。

また、前記金属板の基材が塗膜面をもたない金属材料、例えばステンレス鋼板等の場合、光触媒層が金属材料と直接接触すると、金属表面が、焼成時に、あるいは光触媒の塗布液に含まれる酸によって腐食し、下地の金属板から金属原子あるいは金属イオンが光触媒層に拡散して、光触媒活性が著しく低下することがある。そこで、光触媒活性の低下を抑えるために、塗装金属板の場合と同様に金属材料と光触媒層の間に金属の拡散を防ぐ物質を薄膜状に介在させる。

このような光触媒作用を遮蔽し、あるいは下地からの金属の拡散を防ぐ作用を有する薄膜を、ここでは「バリア層」と称する。

バリア層としては、光触媒粒子に接しても分解されない無機物質、または無機有機複合物質が使用できる。無機物質としては、例えば、珪素酸化物、アルミニウム酸化物、ジルコニウム酸化物などを用いることができる。なかでも、一般的な白色顔料である酸化チタンの光触媒作用によるチョーキングを抑制するために、酸化チタン粒子表面を被覆する材

料として従来から広く用いられている珪素酸化物（特に、 $\text{SiO}_2$ ）またはアルミニウム酸化物（特に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）が好適である。

上記の酸化物の粒子は、粒径が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ のものが好ましい。粒径の測定は透過型電子顕微鏡により行うことができる。粒径が $1 \mu\text{m}$ を超えると塗膜あるいは金属表面に対するバリア層の密着性が損なわれる場合がある。粒子の直径は小さいほど好ましいが、 $0.01 \mu\text{m}$ に満たないものは通常的手段では得にくいので一般的ではない。これらの酸化物粒子は公知の方法で得られるものである。例えば、 $\text{SiO}_2$ で表される珪素酸化物粒子は、公知のゾルゲル法等により得ることができる。

無機有機複合物質としては、シリコン系樹脂、シランカップリング剤、フッ素系樹脂、チタネート系カップリング剤などが挙げられる。

上記の無機物質または無機有機複合物質は、単独または複合して用いることができる。その含有量（複合して用いる場合は合計の含有量）は、バリア層の重量に対して20重量%以上とするのがよい。含有量が20重量%に満たない場合には塗膜あるいは金属表面との密着力が不足することがある。含有量の上限は、100重量%でもよいが、80重量%を超えると塗膜の強度が不足することがあるので、より好ましくは80重量%である。

さらに、光触媒機能を有する金属板の基材が塗装金属板の場合、屋外での使用時における塗膜の耐候性を向上させるために、バリア層に、光触媒不活性化処理を施したルチル型および／またはブルックライト型の酸化チタン粒子を含有させるのがよい。光触媒不活性化処理とは、酸化チタン粒子の表面をシリカ、アルミナ、ジルコニアなどで被覆する処理である。これらの酸化チタン粒子が紫外線を吸収するため、塗装金属板の塗膜に達する紫外線量が減少して樹脂の劣化が抑制される。

また、バリア層中に光触媒不活性化処理を施した酸化チタン粒子を適量含有させると、バリア層の曲げ加工性が改善される。これは、これら

の粒子を適量に含有させると、加工時にバリア層の内部に生じる応力が緩和されるためと推測される。しかし、過剰に含有させるとかえってバリア層の加工性が損なわれることがある。このため、上記の光触媒不活性化処理を施した酸化チタン粒子の含有量は、バリア層の重量に対して80重量%以下とするのが好ましい。20～65重量%の範囲とすれば、耐候性と成形加工性とのバランスが良く、一層好ましい。

バリア層には、上述の、光触媒作用を遮蔽し、あるいは下地からの金属の拡散を防ぐ作用を有する珪素酸化物等の酸化物、耐候性を向上させるための光触媒不活性化処理を施した酸化チタン粒子等の他に、耐候性向上を目的として、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、シュウ酸アニリドシアノアクリレート系等の紫外線吸収剤を含有させてもよい。

バリア層の厚さは0.05～10 $\mu$ mとするのがよい。0.05 $\mu$ mに満たない場合にはチョーキングを抑制したり、金属の拡散を防止したりする効果が不十分である。10 $\mu$ mを超えるとチョーキングおよび金属の拡散を抑制する効果が飽和するので、10 $\mu$ mを超えて厚くするのは経済性に欠ける。なお、バリア層と次に述べる光触媒層の厚さが適切であれば、これらの層の透明性が維持できるので、バリア層と光触媒層を金属板の上に設けても金属板自体の色調、光沢などの意匠性が失われることはない。

#### 光触媒層：

光触媒としては、酸化チタンと結晶質のチタン酸ジルコニウムとを主体とする上記(1)に記載の光触媒を用いる。なお、光触媒機能はこれより劣るが、この光触媒に替えて、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、酸化鉄など、一般的に用いられている半導体光触媒を単独または複合して用いてもよい。中でも、光触媒そのものの安全性、入手のしやすさ、下地の金属板の意匠性等を損なわないなどの理由から、透明性に優れた酸化チタンが好適である。その他、酸化チタンまたは上記の結晶



質のチタン酸ジルコニウムを含有する酸化チタン系光触媒と前述の一般的に用いられている光触媒とを組み合わせたものでもよい。

光触媒粒子の大きさは、透過型電子顕微鏡による観察で求められる平均粒径で0.05～1 $\mu$ mの範囲が好ましい。光触媒粒子は小さいほど触媒活性が良好であるので好ましく、粒径が1 $\mu$ mを超えると光触媒活性が低下する。粒径が0.05 $\mu$ mに満たないものは通常的手段では分級が困難で得られにくい。

光触媒粒子を構成する結晶子サイズの大きさは、5～50nmが好ましい。結晶子サイズは、X線回折で得られるアナターゼ結晶の(101)面からの回折ピークから算出される。結晶子サイズが50nmを超えると光触媒活性が低下するので好ましくない。結晶子サイズは小さいほど光触媒活性がよいのでいくら小さくても構わないが、5nmに満たないものは通常的手段では得られない。

光触媒層の厚さは0.1～10 $\mu$ mが好ましい。厚さが0.1 $\mu$ mに満たない場合には光触媒効果が不足する。さらに好ましくは0.3 $\mu$ m以上である。厚さが10 $\mu$ mを超えると光触媒効果が飽和するうえ光触媒層の加工性が悪くなるので好ましくない。厳しい加工が施される場合には厚さを5 $\mu$ m以下とするのがさらに好ましい。

光触媒粒子の含有量は、光触媒層の重量に対して10～90重量%の範囲がよい。10重量%に満たない場合には、光触媒機能が不十分な場合がある。光触媒粒子の含有量が増すにつれて光触媒効果が大きくなるが、90重量%を超えると皮膜表面に亀裂や割れが増すので好ましくない。

光触媒層には、上記の光触媒粒子以外に、皮膜の強度や密着性を向上させるために、ふっ素系樹脂、コロイド状アルミナ、クロム酸、クロム酸塩、りん酸、りん酸塩等を光触媒層の重量に対して90重量%まで含有させてもよい。また、後述する光触媒層形成薬液に不可避免的に含まれ

る解膠剤（硝酸イオン、塩化物イオン等の陰イオン）が光触媒層中に残留していても構わない。

光触媒層の表面は濡れ性が大きく、かつ、金型などに対する摩擦係数が高く、工具に押圧された場合の滑り抵抗が高い。このため、比較的軽度の曲げ加工等では問題が生じないが、深絞り加工等の厳しい加工を施すと、割れ、型かじり、寸法形状不良などの成形不良や、光触媒層の剝離などが生じる。

光触媒機能を有する金属板を成形加工する際の成形不良を防止するために、光触媒層には有機潤滑剤を含有させるのがよい。光触媒層に含有させる有機潤滑剤には、天然ワックス、ポリオレフィン系ワックス、酸化ポリオレフィン系ワックス、変成ポリオレフィン系ワックス、マイクロクリスタリン系ワックスなどがあり、これらの中の一つ、または二種以上を組み合わせ用いるのがよい。上記のワックス粒子は、成形後光触媒作用により分解され、光触媒層から除去されるので、製品の光触媒活性が向上する。上記以外のワックスを使用すると、光触媒層の光触媒活性が劣化するので好ましくない。

有機潤滑剤の含有量は、成形加工時の潤滑効果を得るには、光触媒層の重量に対して0.1重量%以上含有させるのがよい。しかし、有機潤滑剤の含有量が10重量%を超えると、上述した光触媒作用による分解の効率が著しく低下する。このため、有機潤滑剤の含有量の上限は光触媒層の重量に対して10重量%とするのがよい。有機潤滑剤の量は、各々の絞り加工に適した量であって、なるべく少ないことが望ましいので、より好ましくは5重量%以下である。

有機潤滑剤は、粒状の固体潤滑剤が好ましい。粒状の固体潤滑剤を用いれば、光触媒粒子の表面が有機潤滑剤で被覆されないので、光触媒粒子の光触媒機能を十分に発揮させることができる。液状の潤滑剤は光触媒粒子表面を被覆してしまうので好ましくない。

有機潤滑剤の粒径は、レーザー回折法で測定される平均粒径で、光触媒層の厚さ以上とするのがよい。平均粒径が光触媒層の厚さよりも小さくなると潤滑効果が不十分である。平均粒径が過度に大きくなると、光触媒層から有機潤滑剤が脱落し、絞り加工後の表面に付着して表面性状が損なわれる。このため、平均粒径は $5\mu\text{m}$ 以下とするのがよい。さらに好ましくは光触媒層の厚さ $+3\mu\text{m}$ 以下とするのがよい。

### (3) 上記(1)に記載の酸化チタン系光触媒の製造方法

上記(1)に記載の酸化チタンおよび結晶質のチタン酸ジルコニウムを主体とし、ジルコニウムとチタンの比( $Zr/Ti$ )が $0.001$ 以上 $0.5$ 以下の酸化チタン系光触媒は、以下に述べる方法によって製造することができる。なお、この光触媒には、ハフニウム酸化物、ほう素酸化物および亜鉛酸化物のうちの少なくとも一種の酸化物を含有させてもよい。

まず、配合原料中のチタンに対するジルコニウムの比( $Zr/Ti$ )が $0.001$ 以上 $0.5$ 以下の範囲に入るように、チタン化合物とジルコニウム化合物の配合量を決定する。続いて、この配合量のチタン化合物とジルコニウム化合物をアルコールや水等の溶媒中でよく混合する(以下、この操作を単に「接触させる」と記す)。この接触させる操作によって、チタン化合物とジルコニウム化合物は反応し、光触媒の前駆物質となる。この前駆物質から必要に応じて溶媒などを除き、室温から $100^{\circ}\text{C}$ 前後の温度で乾燥する。

次いで、上記の乾燥して得られた生成物を大気雰囲気下で焼成することによって、本発明の光触媒を製造することができる。 $Zr/Ti$ が上記の範囲内の場合には、特別な条件の調製法を用いなくても、結晶質のチタン酸ジルコニウムを含み、高い光触媒活性を有する光触媒が得られる。

なお、より活性に富んだ酸化チタン系光触媒を得るには、前記の光触

媒の前駆物質をさらに水中もしくは空気中の水分、または硝酸、塩酸等によって加水分解させた後、必要に応じて濾過または減圧下での留去によって溶媒を除く方法で生成物を分別し、乾燥後、所定の温度で焼成するのがよい。このほか、水中で加水分解させた後、80℃から100℃程度の温度範囲で10時間以上加熱するか加熱環流し、さらに、濾過または減圧下での留去によって生成物を分別し、乾燥後焼成する方法によれば、一層光触媒活性の高い光触媒を得ることができる。

焼成温度は、200℃以上900℃以下が好ましい。200℃未満では調製の際光触媒内に残留した有機物が蒸発しにくい。また、焼成温度が900℃を超えると光触媒粒子が成長しやすくなるので、比表面積が低下する。その場合、光触媒活性が低くなる傾向がある。焼成温度のより好ましい範囲は、500℃以上800℃以下である。

上記の製造方法で用いるチタン化合物としては、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-n-ブトキシド、チタンテトラ-i-プロポキシド等のチタンアルコキシド、硫酸チタン、四塩化チタン等の酸化物前駆物質、これらの物質が部分的に加水分解したもの、さらには水酸化チタン、水和酸化チタンおよび酸化チタン微粒子などが挙げられる。

酸化チタン微粒子は、非晶質、結晶質、あるいはこれらが混在したものいずれでもよい。結晶質の場合は、その結晶型はアナターゼ、ルチルおよびブルッカイトのいずれでもよく、それらの二種以上が混在したものでもよい。

また、水酸化チタン、水和酸化チタンおよび酸化チタン微粒子の形態は、粉末であってもよいし、これらを分散させた懸濁液、あるいは高度に分散させたゾル液のいずれでもよい。

酸化チタン微粒子の大きさ（粒径）は200nm以下が好ましい。これより大きいと溶媒中での分散性も悪く、また高い光触媒活性を有する本発明の酸化チタン系光触媒が得られないことが多いからである。より

好ましくは100nm以下、さらに好ましくは50nm以下である。

酸化チタン微粒子は市販のものでもよいが、より高活性な本発明の酸化チタン系光触媒を得るには、前述のようにあらかじめ加水分解などの処理によって調製したものの方がより好ましい。

ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド、ジルコニウム-*n*-テトラブトキシド等のジルコニウムアルコキシド、四塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム等の酸化物前駆物質、微粒子状の酸化ジルコニウム、同じく微粒子状のチタン酸ジルコニウム等が好適である。酸化ジルコニウム微粒子およびチタン酸ジルコニウム微粒子は、結晶質、非晶質あるいはこれらが混在したもののいずれでもよい。チタン酸ジルコニウム微粒子が非晶質の場合には、チタン化合物と接触させた後の焼成の段階で結晶化させる。

また、上記の酸化ジルコニウム微粒子、チタン酸ジルコニウム微粒子の形態は、粉末であってもよいし、これらを分散させた懸濁液、あるいは高度に分散させたゾル液のいずれでもよい。

酸化ジルコニウム微粒子、チタン酸ジルコニウム微粒子の大きさ（粒径）は、上記の酸化チタン微粒子と同様、200nm以下のものが好ましい。200nmを超えると溶媒中での分散性が悪く、また、高い光触媒活性を有する本発明の光触媒が得られないことが多いからである。より好ましくは、100nm以下、さらに好ましくは50nm以下である。

微粒子状の酸化ジルコニウムおよびチタン酸ジルコニウムについては、市販品を使用することができる。ただし、より高活性な光触媒とするには、微粒子状の酸化ジルコニウムを用いるより、上記のジルコニウム化合物をあらかじめ処理（加水分解など）して調製したものの方がよい。また、微粒子状のチタン酸ジルコニウムを用いるより、チタン化合物とジルコニウム化合物とをゾルゲル法などによって調製したものの方が好ましい。

ゾルゲル法や含浸法などによって、チタン化合物とジルコニウム化合物を溶液中で接触させる場合には、それぞれ酸化物前駆物質同士または酸化物前駆物質と酸化物微粒子の組み合わせとするのが好ましい。両方の化合物がいずれも酸化物微粒子粉末またはそれらを含んだゾルの場合には、溶液中では十分に接触しないので、光触媒活性に優れた光触媒が得られにくい。少なくともどちらか一方を酸化物前駆物質ととすると、両方の化合物の溶液中での接触が起こりやすい。

前記の所定の配合量のチタン化合物とジルコニウム化合物を接触させる（それによって、チタン化合物とジルコニウム化合物を反応させる）操作は、溶媒中ではなく、空気中において固体状で混練等によって行ってもよい。この場合は、上記のいずれの組み合わせでも差し支えない。すなわち、チタン化合物とジルコニウム化合物のそれぞれの酸化物前駆物質同士、酸化物前駆物質と酸化物微粒子、および酸化物微粒子同士の組み合わせのいずれであってもよい。

光触媒にハフニウム、ほう素および亜鉛等の酸化物を含有させる場合には、チタン化合物とジルコニウム化合物を接触させる際に、これらの酸化物の微粒子またはその前駆物質、例えばこれらの元素のアルコキシド類、硝酸塩等を添加する方法を採るのがよい。また、これらの酸化物を添加し、固体状で混練する方法でもよい。さらに、焼成後の光触媒にこれらの元素のアルコキシド類、硝酸塩などの酸化物前駆物質を含浸させ、その前駆物質が酸化物になるような温度で再度焼成する方法を採ってもよい。これらの場合の焼成温度は500～800℃の範囲がよく、この条件でチタン酸ジルコニウムが効果的に結晶化するので、活性に富んだ酸化チタン系の光触媒が得られる。

#### （４）上記（２）に記載の材料の製造方法

この材料を製造する際の塗布剤による被覆方法には、次の二つの方法がある。

その一つは、酸化チタンおよび結晶質のチタン酸ジルコニウムを主体とし、チタンに対するジルコニウムの比 ( $Zr/Ti$ ) が 0.001 以上 0.5 以下である酸化チタン系光触媒 (本発明の光触媒) の層を形成するための配合材と、アルコール等の有機溶剤もしくは水とを混合し、ボールミル等で微粉碎するとともに均一に分散させた塗布剤を調製し、この塗布剤で基材表面を被覆する方法である。

前記の酸化チタン系光触媒層の形成用の配合材とは、焼成することにより、またはそのまま乾燥するだけで光触媒層とすることができる材料で、前述の、例えば、チタン化合物とジルコニウム化合物を溶媒中で、または固体状で接触させた後、乾燥して得られた材料、または焼成して光触媒としたものである。さらに、上記のハフニウムやほう素等の酸化物を含有させたものであってもよい。

他の一つは、前記酸化チタン系光触媒層の形成用の配合材に結着剤を加え、またはさらに溶媒を加えたものを塗布剤として用いる方法である。なお、結着剤としては、熱可塑性を持つアクリル系樹脂、無機ガラスおよび熱硬化性のあるふっ素系樹脂、エポキシ樹脂、シロキサン樹脂等が利用できる。

これらの方法で基材表面を被覆 (例えば、塗布) した後、必要に応じて乾燥し、さらに基材または結着剤の熱分解温度以下で焼成することによって、酸化チタン系光触媒が表面に強固に結着した高い光触媒性能を有する材料が得られる。なお、基材としては、前述した種類および形状の材料を用いればよい。

焼成温度は、基本的には上述した (1) の酸化チタン系光触媒を製造する際の温度範囲であればよいが、用いる基材の劣化温度等、または、結着剤を使用する場合にはその熱分解温度等を考慮して設定すればよい。

塗布剤を基材に塗布する方法としては、スピンコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、バーコーティング、ロールコ

ーティング等の方法があり、どの方法を利用してもよい。

光触媒層の厚さについて特に限定はない。しかし、結着剤を用いない場合は、 $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ とするのが好ましい。膜厚が $2 \mu\text{m}$ を超えると光触媒活性の向上はほとんどなく、膜の剝離等が起こりやすくなり、一方、 $0.05 \mu\text{m}$ に満たない場合は十分な光触媒活性が得られないからである。また、結着剤を用いる場合は、膜厚を $50 \mu\text{m}$ 以下とするのが好ましい。これより厚くなると、製膜性が悪く、均一な膜が得られにくくなり、コスト的にも不利である。

次に、上記の光触媒機能を有する金属板の製造方法について説明する。

この光触媒機能を有する金属板を製造するには、バリア層を形成する薬液で基材（金属板）表面を被覆した後、乾燥してバリア層とし、次いで、酸化チタン系光触媒層を形成する薬液でバリア層の表面を被覆した後、乾燥すればよい。

具体的には、例えば、上述の公知の基材金属板の少なくとも片面にバリア層を形成する薬液を塗布し、乾燥してバリア層を形成し、さらにこのバリア層の上に上記（１）に記載の酸化チタン系光触媒、またはこの光触媒と有機潤滑剤を含有する薬液を塗布し、乾燥して光触媒層を形成する。

バリア層を形成する薬液は、前述の光触媒作用を遮蔽し、あるいは下地からの金属の拡散を防止するための酸化物等と、架橋剤、消泡剤、レベリング剤等の塗料用添加剤を用い、これらを適量、溶媒に分散させて塗料組成物としたものである。

架橋剤としては公知のシランカップリング剤、メラミン・イソシアネート化合物などを用いることができる。消泡剤としてはプルロニック系界面活性剤、ポリプロピレングリコール等、また、レベリング剤としてはジメチルポリシロキサン、ポリアクリル酸塩等、いずれも公知のものをを用いることができる。溶剤としては、水、各種のアルコール類、トル



エン、キシレン等公知のものを用いることができる。さらに、耐候性を向上させる場合には、前述の光触媒不活性化処理を施した酸化チタン粒子等や紫外線吸収剤を適量含有させる。さらに、通常用いられる各種の着色顔料、体質顔料、有機顔料等を任意に添加してもよい。

光触媒層を形成する薬液は、前述の酸化チタン系光触媒、無機バインダ、および、上記の架橋剤、消泡剤、レベリング剤等の公知の塗料用添加剤を用い、これらを適量、上記の公知の溶媒に分散させて塗料組成物としたものである。加工性が要求される場合には、さらに前述の有機潤滑剤を混合して塗料組成物とする。

バリア層および光触媒層を形成する各薬液を金属板に塗布するには、刷毛塗り、スプレー方式、浸漬方式など、公知の方法が適用できるが、ロールコート方式が、塗装速度が速く、塗料や製品歩留が良好で製品の表面性状も優れるので好ましい。塗装時の膜厚は、乾燥後の膜厚が、バリア層では0.05～10 $\mu$ m、光触媒層では0.1～10 $\mu$ mとなるようにする。

バリア層形成薬液を塗布した後の乾燥は、基本的には、金属板自体が軟化したり変形したりせず、また、バリア層がその機能を十分に発揮する温度および時間を選択して行えばよい。

基材が塗装鋼板の場合は、乾燥温度 $T_1$ （℃）と乾燥時間 $t_1$ （秒）が下記①式および②式で規定される範囲内に入るように行うのがよい。この範囲は、第1図の実線で囲まれた範囲に相当する。

$$(-0.75 t_1 + 145) \leq T_1 \leq (-0.75 t_1 + 315) \quad \cdots \textcircled{1}$$

$$(-17.75 t_1 + 655) \leq T_1 \leq (-17.75 t_1 + 2185) \quad \cdots \textcircled{2}$$

乾燥温度と乾燥時間が、第1図の実線で囲まれた範囲よりも低温側または短時間側である場合には、塗膜が乾燥しにくく、バリア層に未乾燥の溶剤が残存し、バリア層の基材への密着性が好ましくないことがある。一方、乾燥温度と乾燥時間が、第1図の実線で囲まれた範囲よりも高温

側または長時間側である場合には、塗膜が着色し基材塗装板の色調が変化して塗装金属板の意匠性に問題が生じる場合があるうえ、乾燥に時間を要するので経済性に欠ける。

光触媒層形成薬液を塗布した後の乾燥は、乾燥温度  $T_2$  (°C) と乾燥時間  $t_2$  (秒) が下記③式および④式で規定される範囲内に入るように行うのがよい。この範囲は、第1図の破線で囲まれた範囲に相当する。

$$(-0.5 t_2 + 140) \leq T_2 \leq (-0.5 t_2 + 290) \quad \cdot \cdot \textcircled{3}$$

$$(-8 t_2 + 440) \leq T_2 \leq (-8 t_2 + 1040) \quad \cdot \cdot \textcircled{4}$$

乾燥温度と乾燥時間が、第1図の破線で囲まれた範囲よりも低温側または短時間側である場合には、バリア層形成薬液を塗布した場合と同様、塗膜が乾燥しにくく、光触媒層に未乾燥の溶剤が残存し、光触媒層とバリア層との密着性が好ましくないことがある。一方、乾燥温度と乾燥時間が、第1図の破線で囲まれた範囲よりも高温側または長時間側である場合には、同じく、塗膜が着色し基材塗装板の色調が変化して塗装金属板の意匠性に問題が生じる場合があり、乾燥に時間を要する。

一方、基材がステンレス鋼板などの塗膜を有さない金属材料の場合は、バリア層形成薬液および光触媒層形成薬液をそれぞれ塗布した後の乾燥条件は、塗装鋼板の場合に比べてかなり緩和される。ステンレス鋼板の場合は、100～500°Cの温度域で1分以上処理すればよい。ただし、300°Cを超える温度では、基材が酸化されたり、変色したりすることがあるので、処理時間は5分以下とするのが好ましい。

光触媒層を乾燥した後は、5～100°C/秒の速度で冷却するのが好ましい。冷却速度が5°C/秒未満であると冷却に時間を要し、冷却速度が100°C/秒を超えると皮膜（光触媒層）に亀裂や剥離が生じる場合がある。

以上述べた以外の処理は公知の方法で行えばよい。薬液の塗布、乾燥等の一連の処理は、切り板を用いてバッチ式に処理してもよいが、2コ

ート２ベーク型の連続コイル塗装設備を使用し、コイル状の基材金属板を用いて処理するのが品質と経済性に優れるので好ましい。

上述した（３）に記載の製造方法により上記（１）に記載の本発明の光触媒を、また、（４）に記載の製造方法によりこの光触媒で形成された層を表面に備えた上記（２）に記載の材料を容易に製造することができる。

これらの製造方法は、高温かつ長時間の焼成が不要であるため製造コストが安価であるという利点を有する。また、製造の際の焼成温度範囲を低温度域から高温度域まで広くとっても高い光触媒活性が維持されるので、基材の材質などを問わず、様々な基材表面にこの光触媒層を備えた材料を製造することができる。

#### （５）使用方法

上記（１）に記載の酸化チタン系光触媒、およびこの光触媒で形成された層を表面に備えた上記（２）に記載の材料は、いずれも、酸化チタンのバンドギャップより高いエネルギーの光を照射することによって光触媒作用を発現し、様々な有害物質、付着物質などの分解、除去、無害化などに優れた効果を発揮する。したがって、この酸化チタン系光触媒またはこの光触媒の層を表面に備えた材料により、大気中もしくは水中の物質または上記の材料表面に付着した物質を光照射下で処理することによって、上記の光触媒作用を発揮させることができる。なお、ここでいう「処理」とは、上記の光触媒または材料を大気中もしくは水中に配置し、その光触媒または材料の表面に上記のエネルギーの光があたる状態に保持することをいう。

前記の有害物質とは、人体に有害とされている物質のことである。具体的には、 $\text{NO}_x$ （窒素酸化物）、 $\text{SO}_x$ （硫黄酸化物）、フロン、アンモニア、硫化水素などの大気中に含まれるガス、アルデヒド類、アミン類、メルカプタン類、アルコール類、 $\text{BTX}$ （ベンゼン、トルエン、

キシレン)、フェノール類等の有機化合物、トリハロメタン、トリクロロエチレン、フロン等の有機ハロゲン化合物、除草剤、殺菌剤、殺虫剤等の種々の農薬、蛋白質やアミノ酸等の種々の生物学的酸素要求物質、界面活性剤のほか、シアン化合物、硫黄化合物等の無機化合物、種々の重金属イオン、さらには細菌、放線菌、菌類、藻類等の微生物および上記物質のうち水中に含まれるものが挙げられる。

また、付着物質とは、上記の酸化チタン系光触媒またはこの光触媒層を表面に備えた材料の表面に直接付着するもので、大腸菌、ブドウ球菌、緑膿菌、カビ等の菌類、油、タバコのヤニ、指紋、雨筋、泥などである。

バンドギャップより高いエネルギーを持つ光としては、紫外線を含む光が好ましく、具体的な光源には、太陽光や、蛍光灯、ブラックライト、水銀灯、キセノン灯などがある。特に、波長が300～400nmの近紫外線を含む光が好ましい。光の照射量や照射時間などは、処理対象物質の量などに応じて最適な条件を選択するのがよい。

(実施例1)

本発明の酸化チタン系光触媒(4種)および比較のための光触媒(3種)を製造し、X線回折法によりそれらの結晶型を調査するとともに、酢酸の分解試験を行って光触媒性能を調査した。

第1表に、本発明例(試験No.1-1ないし1-3、および1-7)ならびに比較例(試験No.1-4ないし1-6)のおもな配合条件を示す。

第 1 表

試験 No.	チタン化合物、 その他おもな添加剤	Zr/Ti	X線回折結果		酢酸分解試験結果	
			酸化チタン 結晶型	チタン酸ジル コニウム結晶	酢酸減量 ( $\mu$ mol)	酢酸減少 率 (%)
1-1	チタンイソプロポキシド 127.8g ジルコニウムプロポキシド 6.23g	0.042	アナーゼ	あり	7.6	58
1-2	チタンイソプロポキシド 127.8g ジルコニウムプロポキシド 17.7g	0.12	アナーゼ	あり	9.6	73
1-3	チタンイソプロポキシド 127.8g ジルコニウムプロポキシド 26.5g	0.18	アナーゼ	あり	10.0	76
1-4*	チタンイソプロポキシド 127.8g	0	アモル	なし	0.66	5
1-5*	チタンイソプロポキシド 127.8g ジルコニウムプロポキシド 88.2g	0.60	結晶なし	なし	1.5	11
1-6*	酸化チタン微粒子ゾル 酸化ジルコニウム微粒子ゾル	0.12	アナーゼ	なし	8.2	62
1-7	酸化チタン粉末 3.9g チタン酸ジルコニウム粉末 10.0g	0.50	アモル、 アナーゼ	あり	9.3	70

(注1) \*印付きの試験No. 1-4、1-5および1-6は比較例であることを示す。

試験No. 1-1ないし1-5 で用いた光触媒の製造方法は次のとおりである。

まず、チタンイソプロポキシド 127.8g とジルコニウムプロポキシド (70%含有1-プロパノール溶液) を脱水エタノール (16g) に加えた混合液を調製した。その際、試験No. 毎にジルコニウムプロポキシドの量を変えて、焼成後の光触媒のZr/Tiを変化させた。ジルコニウムプロポキシドの量および焼成後の光触媒のZr/Tiの値は第1表に示すとおりであり、Zr/Tiの値の範囲は0~0.60である。

次に、この混合液を室温下で30分間攪拌した後、750mlの蒸留水中に滴下した。さらに、硝酸を4.3ml加え、約80℃で20時間攪拌を続けた後、溶媒を真空下で除去し、得られた反応生成物を100℃で5時間乾燥した。この反応生成物を、600℃で5時間焼成するこ

とにより光触媒を得た。

試験No.1-6では、前出の文献 (Environ. Sci. Technol., Vol. 30 (1996), P. 647) に記載されている方法で光触媒を製造した。すなわち、酸化チタン超微粒子ゾルと酸化ジルコニウム超微粒子ゾルを混合し ( $Zr/Ti = 0.12$ )、その液を市販のセルロースチューブを用いて pH が 4.0 になるまで透析を行った。その後、溶媒を留去し、得られた粉末を 600℃ で焼成することにより、酸化チタンと酸化ジルコニウムで構成された二元酸化物系の光触媒を得た。

試験No.1-7では、チタンイソプロポキシド 17.4 g (0.06 mol) とジルコニウムプロポキシド 28.08 g (70% 含有 2-プロパノール溶液: 0.06 mol) を脱水 2-プロパノール 5 g に混合した。室温で 1 時間攪拌した後、平底シャーレに入れ 3 日間放置し、空気中の水分で加水分解させることによって、わずかに白濁したゲルを得た。このゲルを 100℃ で 5 時間乾燥した後、450℃ で 5 時間焼成することによりチタン酸ジルコニウムを得た。さらに、このチタン酸ジルコニウム 10 g に、市販の酸化チタン微粉末 3.9 g を加え、乳鉢を用いて十分に混練した後、650℃ で 5 時間焼成した。この方法によって、金属比 ( $Zr/Ti$ ) で 0.50 の割合の Ti と Zr を含む本発明の光触媒を得た。

上記の 7 種類の試験材について、X 線回折法による結晶型の同定および酢酸の分解試験を行った。酢酸の分解試験方法は次のとおりである。

パイレックス製の反応管 (内容量 10 cc) に、光触媒 10 mg と 6.6 mM 酢酸水溶液 2 ml (酢酸含有量 13.2  $\mu$ mol) を入れ、酸素を 20 分間通気した後セプタム栓をした。次に、温度 20℃ で磁気攪拌しながら、500 W 超高圧水銀灯により 1 時間光照射した。その後、水溶液に含まれる酢酸の量をイオンクロマトグラフを用いて分析し、酢酸の減少量 (分解量) を求めて、光触媒としての性能を評価した。

第2図に、試験No.1-1ないし1-5 で用いた光触媒についてのX線回折における検出角と二次X線強度との関係を表すチャート図を示す。また、第1表に、X線回折による結晶型の測定結果および酢酸の減少量をまとめて示した。

第2図に示した試験No.1-1ないし1-3（本発明例）場合には、酸化チタンのアナターズ型の結晶を示すピークのほかに、チタン酸ジルコニウムの $d100$ （ $2\theta = 30.59^\circ$ 、第2図ではやや高角側にシフトしている）のピークが認められた。これに対して、試験No.1-4および1-5（比較例）場合には、チタン酸ジルコニウムの結晶に相当するピークは認められなかった。この結果から、本発明の光触媒には、チタン酸ジルコニウムの結晶が存在することが確認された。

上記の第2図および第1表に示した結果から明らかなように、本発明例の試験No.1-1ないし1-3、および1-7においては、酸化チタンは結晶化しており、アナターゼ型、ルチル型またはその両者の混合型となっていた。また、上述したように、チタン酸ジルコニウムも結晶化していた。

これらの本発明例では、酢酸分解試験における酢酸の減少量は $7.6 \sim 10.0 \mu\text{mol}$ で、減少率は $58 \sim 76\%$ であった。

これに対して、比較例の試験No.1-4では、光触媒はZrを含まないため酢酸の減少率が $5\%$ で、光触媒としての機能がほとんど発揮されていなかった。また、試験No.1-5で使用した光触媒は、 $Zr/Ti$ が $0.60$ で本発明で規定する範囲を超えているため、酢酸の減少率は $11\%$ であり、本発明例に比べて極めて不良であった。

試験No.1-6は、 $Zr/Ti$ の値が $0.12$ でチタン酸ジルコニウムが非晶質の例である。この場合には、 $Zr/Ti$ の値が同一でチタン酸ジルコニウムが結晶質の本発明例（試験No.1-2）と比べると、酢酸の減少率が $11\%$ 低く、光触媒としての性能に劣ることが確認された。

（実施例2）

実施例 1 で製造した本発明の酸化チタン系光触媒に対して、亜鉛酸化物（試験 No. 2-12）、ほう素酸化物（試験 No. 2-13）およびハフニウム酸化物（試験 No. 2-14）を含有させた場合の効果を調査した。

光触媒の製造方法は次のとおりである。

試験 No. 2-12 では、硝酸亜鉛 0.66 g を蒸留水 5 ml に溶かし、この混合液を実施例 1 の試験 No. 1-1 で製造した光触媒 6 g に含浸させた。その後、溶媒を加熱により留去し、得られた固形物を 500℃ で 4 時間焼成することにより、酸化亜鉛を  $Zn/Ti$  で 0.05 含む本発明例の光触媒を得た。

試験 No. 2-13 では、チタンイソプロポキシド 17.4 g とジルコニウムプロポキシド 70% 含有 1-プロパノール溶液 7 g、さらにトリエチルボレート 0.44 g を脱水 2-プロパノール 5 g に加えて混合し、室温で 1 時間攪拌した後、平底シャーレに入れ、3 日間放置し、空気中の水分で加水分解させることによって、白濁したゲルを得た。このゲルを 100℃ で 5 時間乾燥した後、600℃ で 4 時間焼成することにより、ほう素酸化物を  $B/Ti$  で 0.05 含む本発明例の光触媒を得た。

試験 No. 2-14 では、ハフニウムエトキシド（1.38 g）を脱水エタノール 3 ml に混ぜ、十分に攪拌した後、この混合液を実施例 1 の試験 No. 1-1 で製造した光触媒 6 g に含浸させた。その後、加熱によりエタノールを留去し、得られた固形物を 600℃ で 4 時間焼成することによって、ハフニウム酸化物を  $Hf/Ti$  で 0.05 含む本発明例の光触媒を得た。

これらの光触媒について、実施例 1 の場合と同じ方法で、酢酸の分解試験を行った。第 2 表に、おもな製造条件および酢酸分解試験結果をまとめて示す。



第 2 表

試験 No.	光触媒またはチタン化合物、 その他おもな添加剤	Zr/Ti	M/Ti	酢酸分解試験結果	
				酢酸減量 ( $\mu\text{mol}$ )	酢酸減少率 (%)
2-12	光触媒粉末 6.0g (実施例 1 の試験 No. 1) 硝酸亜鉛 0.66g	0.12	Zn/Ti 0.05	10.2	77
2-13	チタンイソプロポキシド 17.4g ジルコニウムイソプロポキシド 4.9g トリエチルアルコール 0.44g	0.125	B/Ti 0.05	9.8	74
2-14	光触媒粉末 6.0g (実施例 1 の試験 No. 1) ハフニウムイソプロポキシド 0.73g	0.042	Hf/Ti 0.05	10.0	76

酢酸の減少率は 74～77% で、前述の実施例 1 の中で Zr/Ti の値がほぼ同一の場合と比べると、いずれも高めであった。この結果から、酸化チタン系光触媒が亜鉛酸化物、ほう素酸化物またはハフニウム酸化物を含む場合には、光触媒活性が向上することが明らかである。

#### (実施例 3)

本発明の酸化チタン系光触媒の層を表面に備えた材料（試験 No. 3-21 ないし 3-24）を作製し、その抗菌効果を調査した。

試験 No. 3-21 および 3-22 で使用した材料（試験材）の製造方法は次のとおりである。

試験 No. 3-21 は、実施例 1 の試験 No. 1-1 で製造した光触媒をステンレス鋼板（SUS304）の表面に固定して光触媒層を形成させた材料を使用した例である。まず、上記の光触媒 5g を市販のアルミナゾル（アルミナ含有量：30 重量%）100ml に分散させ、さらにガラスビーズ（径 2.0～2.5mm）5g を入れペイントコンディショナーを用いて微粉碎し、よく分散させた後、ガラスビーズを除き、光触媒層を表面に備えた材料製造用の塗布剤を得た。この塗布剤をバーコーターを用

いてステンレス鋼板（縦横 50 mm、厚さ 1 mm）に塗布し、110℃で30分間乾燥した後、予め250℃に設定した電熱炉で10分間熱処理して、上記の光触媒の層を表面に備えた試験材を得た。

試験No. 3-22 は、実施例 2 の試験No. 2-12 で製造した亜鉛酸化物を含む光触媒を樹脂系の塗装鋼板の表面に固定して光触媒層を形成させた材料を使用した例である。まず、上記の光触媒 5 g を市販のチタニアゾル（チタニア含有量：20 重量%）60 ml に分散させ、さらにガラスビーズ（径 2.0 ~ 2.5 mm）5 g を入れボールミルを用いて微粉碎した後、ガラスビーズを除くことにより、塗布剤を得た。この塗布剤をバーコーターを用いて、塗装鋼板（縦横 50 mm、厚さ 1 mm）に塗布し、110℃で30分間乾燥した後、予め200℃に設定した電熱炉で2分間熱処理することにより、上記の光触媒の層を表面に備えた試験材を得た。

一方、試験No. 3-23 および 3-24 で使用した材料（試験材）は、基材と光触媒の層の間にバリア層を備えた材料で、その製造方法は次のとおりである。

試験No. 3-23 は、試験No. 3-21 で使用した材料においてバリア層を形成させた場合である。まず、市販のシリカゾル（日産化学製、スノーテック O）をエタノールで3倍に希釈することによりバリア層形成用の薬液を調製し、この薬液をステンレス鋼板（縦横 50 mm、厚さ 1 mm）上にスピコート（3000 rpm）し、予め250℃に設定した電熱炉で5分間熱処理してバリア層を形成させた。次いで、このバリア層の上に、試験No. 3-21 の場合と同じ方法で光触媒層を形成させた。

試験No. 3-24 は、試験No. 3-22 で使用した材料においてバリア層を形成させた場合である。試験No. 3-23 の場合と同じ方法で塗装鋼板（縦横 50 mm、厚さ 1 mm）上にバリア層を形成させた後、このバリア層の上に、試験No. 3-22 の場合と同じ方法で光触媒層を形成させた。

これらの試験材を対象に、大腸菌 (*Escherichia coli* W3110株) に対する抗菌性を以下の方法で評価した。

試験材の表面を70%エタノールで殺菌した後、大腸菌を $2.5 \times 10^5$  個/ml含む生理食塩水0.2ml (大腸菌数： $5 \times 10^4$  個) を、0.025mlずつ8滴に分けて試験材の表面に滴下した。次に、相対湿度95%の条件下で250W超高圧水銀灯により、減光フィルター、UVフィルターを通して30分間光照射を行った。この時、試験材の表面における波長366nmの紫外線強度は $1.5 \text{ mW/cm}^2$ であった。

その後、試験材の表面の菌液を生理食塩水9.8mlで洗い流し、その液を標準寒天培地に希釈塗布し、35℃で48時間培養した後、生育したコロニーを計数することによって生菌数を測定した。

その結果、生存していた大腸菌の数は、試験No.3-21の場合は $2.25 \times 10^3$  個、試験No.3-22の場合は $1.50 \times 10^3$  にすぎず (減少率は、それぞれ95%および97%)、また、基材と光触媒の層の間にバリア層を備えた材料を使用した試験No.3-23 および試験No.3-24 の場合も、それぞれ $2.1 \times 10^3$  個および $2.5 \times 10^3$  にすぎなかった (減少率は、それぞれ96%および95%)。

なお、比較のために、上記実施例の場合と同数の大腸菌 ( $5 \times 10^4$  個) を含む生理食塩水を、酸化チタン系光触媒をコーティングしていないステンレス鋼板の表面に滴下して30分間光照射したものと、上記の試験No.3-21で調製した試験材の表面に滴下して30分間暗所に置いたものについて、上述の方法で生菌数を測定した。その結果、生存していた生菌数は、前者では $5.1 \times 10^4$  個、後者では $4.3 \times 10^4$  個であり、生菌数の変化はほとんど認められなかった。

これらの結果から、本発明の酸化チタン系光触媒は、優れた抗菌作用を持っていることが裏付けられた。

(実施例4)

本発明の酸化チタン系光触媒の層を表面に備えた材料（試験No. 4-22ないし4-26）を作製し、それを用いて毒性と臭気強いアセトアルデヒドの分解試験を行い、その性能を調査した。

試験No. 4-22 は、実施例2の試験No. 2-13で製造した光触媒を石英の表面に固定して光触媒層を形成させた材料を使用した例である。まず、上記のほう素酸化物を含む光触媒をアルミナゾル液に混合してコーティング用の配合剤とし、この配合剤をスプレーを用いて石英板（縦横40mm、厚さ1mm）に塗布し、110℃で30分間乾燥した後、500℃で30分間焼成し、上記の光触媒の層を表面に備えた試験材を得た。

試験No. 4-23 および4-24で使用した材料（試験材）の製造方法は次のとおりである。

まず、用いた光触媒は以下の方法により製造した。すなわち、チタン化合物、ジルコニウム化合物としてそれぞれ酸化チタン微粒子ゾルと酸化ジルコニウム微粒子ゾルを別途調製した。

酸化チタン微粒子ゾルは、チタンイソプロポキシド80gを16mlのイソプロパノールに加えた混合液を、激しく攪拌している蒸留水500mlに滴下し、その後硝酸（60%）5gを加え、次いで80℃で24時間攪拌し、真空下で濃縮することにより、半透明の酸化チタン微粒子ゾルを得た（固形分15重量%）。このゾルに含まれる二酸化チタンは、X線回折の結果、すでに結晶化状態にあった。

酸化ジルコニウム微粒子ゾルは、以下の方法により調製した。すなわち、テフロン製内筒管（100ml）にオキシ塩化ジルコニウム90gと蒸留水23ml（濃度4mol/l（リットル））を入れ、10分間攪拌した後、オートクレーブに仕込み、静置条件下、195℃で4日間加熱した。得られた白濁液から未反応のオキシ塩化ジルコニウムを除き、その後、pHを5付近に調整することによって、半透明の酸化ジルコニウムゾルを得た（固形分6重量%）。このゾルに含まれる酸化ジルコニ

ウムは、X線回折の結果、高結晶化状態にあった。

上記の酸化チタン微粒子ゾル100mlと酸化ジルコニウム微粒子ゾル45mlを混合し( $Zr/Ti = 0.12$ )、80℃で24時間攪拌し、その後、真空下で水を除去し、得られた生成物を100℃で5時間乾燥した。この反応生成物を600℃で5時間焼成して光触媒を得た。

このようにして得られた光触媒を用いて、以下の方法によりステンレス鋼板の表面に光触媒層を形成させた。

まず、上記の光触媒を水に分散させ(ゾル中の固形分14重量%)、その全量と等量のアルコールを加え、塗布剤とした。その塗布剤をスピンコーターを用いてステンレス鋼板(縦横50mm、厚さ1mm)に塗布し、110℃で30分間乾燥した後、予め所定温度に設定した電熱炉で10分間熱処理を施し、上記の光触媒の層を表面に備えた試験材を得た。試験No.4-23ではその熱処理温度を200℃とし、試験No.4-24では500℃とした。

一方、試験No.4-25および4-26で使用した材料(試験材)は、基材と光触媒の層の間にバリア層を備えた材料で、試験No.4-25は、試験No.4-23で使用した材料においてバリア層を形成させた場合、試験No.4-26は、試験No.4-24で使用した材料においてバリア層を形成させた場合である。

実施例3の試験No.3-23の場合と同じ方法で、それぞれステンレス鋼板(縦横50mm、厚さ1mm)上バリア層を形成させた後、このバリア層の上に、上記の試験No.4-23または4-24の場合と同じ方法で光触媒層を形成させた。

アセトアルデヒドの分解試験は次の方法で行った。石英製反応セル(容量100cm<sup>3</sup>)に試験材を入れ、閉鎖循環ラインに接続した(合計内容積870cm<sup>3</sup>)。空気で希釈したアセトアルデヒド(試験No.4-22では約250ppm、試験No.4-23ないし4-26では約50ppm)

を系内に導入し、循環させながら250W超高圧水銀灯により、減光フィルター、UVフィルターを通して光照射を行った。この時、試験材表面の波長366nmにおける紫外線強度は、試験No.4-22では15mW/cm<sup>2</sup>、試験No.4-23ないし4-26では0.8mW/cm<sup>2</sup>であった。光照射を行いながらアセトアルデヒドの濃度をラインに接続したガスクロマトグラフを用いて定量した。

その結果、1時間（試験No.4-22）または90分間（試験No.4-23ないし4-26）の光照射でアセトアルデヒドの濃度は、試験No.4-22では数ppmまで、試験No.4-23では約1.0ppmまで、試験No.4-24では検出限界（0.2ppm）以下にまで減少していた。また、基材と光触媒の層の間にバリア層を備えた材料を使用した試験No.4-25では0.5ppm、試験No.4-26では検出限界以下であった。

この結果から、本発明の酸化チタン系光触媒は、アセトアルデヒドのような、毒性があり、刺激臭のあるガスの分解作用も備えていることが確認された。

#### （実施例5）

本発明の光触媒機能を有する金属板（塗装鋼板、試験No.5-2）および比較のための金属板（塗装鋼板、試験No.5-3）を作製し、光触媒性能および耐候性を調査した。

試験No.5-2で使用した塗装鋼板の製造方法は次のとおりである。

チッソ（株）製のテトラエトキシシラン166.4g、メチルトリエトキシシラン35.6gと、エタノール138g、イオン交換水130gからなる分散液を50℃で2時間攪拌した後、泡立ち防止剤、レベリング剤を加え塗料とした（以下、「バリア層形成用塗料A」と記す）。

一方、結晶質のチタン酸ジルコニウム10重量部と酸化チタン90重量部を混合し、大気中で500℃で2時間焼成した後粉碎し、水に分散させて固形分が10重量%のスラリーを作製した。このスラリーを水酸化ナ

トリウムを用いてpH10に調整し、オートクレーブで150℃で3時間水熱処理を施した。その後、濃度60%の硝酸を加えてpH7に調整し、ろ過して酸化チタンとチタン酸ジルコニウムを含有する酸化チタン系光触媒粒子を得た。この光触媒粒子の粒径は、透過型電子顕微鏡で観察される平均粒径で100nmであった。この光触媒粒子を乾燥固形分に対して15重量%含有する水分散液100gに、結着剤として日産化学(株)製のアルミナゾル(固形分20重量%)を60g加え、さらに消泡剤を加えて塗料組成物を得た(以下、「触媒用チタン酸ジルコニウム含有塗料」と記す)。

上記のバリア層形成用塗料Aを、板厚0.5mmの溶融亜鉛めっき鋼板を母材とするポリエステル系塗装鋼板の片面に、乾燥後の膜厚が2μmとなるようにロールコートした後、240℃で60秒間乾燥してバリア層を形成した。その上に、上記の触媒用チタン酸ジルコニウム含有塗料を、乾燥後の膜厚が1.5μmとなるようにロールコートし、180℃で50秒間連続炉で乾燥して光触媒層を形成した。

試験No.5-3で使用した塗装鋼板の製造方法は次のとおりである。

試験No.5-2で使用した塗装鋼板の製造で用いたものと同じポリエステル系塗装鋼板に、直接、試験No.5-2で使用した塗装鋼板の製造で用いたものと同じ触媒用チタン酸ジルコニウム含有塗料を、乾燥後の膜厚が1.5μmとなるようにロールコートし、180℃で50秒間連続炉で乾燥した。

まず、試験No.5-2で使用した光触媒機能を有する塗装鋼板、ならびに試験No.5-2、5-3で使用した基材(ポリエステル系塗装鋼板:これを、試験No.5-4(従来例)とする)を用いて実施例4の場合と同じ方法でアセトアルデヒド分解試験を行った(アセトアルデヒド:50ppm、紫外線強度:0.8mW/cm<sup>2</sup>)。

その結果、試験No.5-2の塗装鋼板では光照射時間の経過と共にアセト

アルデヒド量が減少し、60分後にはその濃度は数ppmとなった。一方、光触媒層を有しない試験No.5-4の塗装鋼板ではアセトアルデヒドは分解しなかった。

次に、試験No.5-2および5-3 で使用した塗装鋼板から得たそれぞれの試験片を用いて、JIS-K-7102に規定される方法でサンシャインウエザオメータによる耐候性試験を200時間実施した。その結果、試験No.5-2の試験片の表面は健全であったのに対し、試験No.5-3の試験片の表面では光触媒層が基材塗装板から剝離していた。これは、試験No.5-3の塗装鋼板では、バリア層が形成されていないため、塗膜が光触媒作用により損傷したことによるものである。

#### 産業上の利用可能性

本発明の酸化チタン系光触媒は、結晶質のチタン酸ジルコニウムを含んでいるので、従来の酸化チタン光触媒より高い光触媒活性を有している。したがって、この光触媒およびこの光触媒の層を表面に備えた材料は、大気中や水中に含まれる有害物質の分解や無害化、生活空間における防臭、殺菌（抗菌）等に極めて有効である。特に、この光触媒層を塗装金属板（プレコート金属板）の表面に備えた材料は、優れた光触媒活性と良好な加工性を併せ有している。

この光触媒およびこの光触媒の層を表面に備えた材料は、本発明方法により容易に製造することができる。



## 請 求 の 範 囲

1. 酸化チタンおよび結晶質のチタン酸ジルコニウムを主体とし、チタンに対するジルコニウムの原子％比が0.001以上0.5以下である酸化チタン系光触媒。
2. ハフニウム酸化物、ほう素酸化物および亜鉛酸化物のうちの少なくとも一種を含む請求の範囲1に記載の酸化チタン系光触媒。
3. 酸化チタンおよび結晶質のチタン酸ジルコニウムを主体とし、チタンに対するジルコニウムの原子％比が0.001以上0.5以下である酸化チタン系光触媒で形成された層を基材表面に備えた材料。
4. 酸化チタン系光触媒がハフニウム酸化物、ほう素酸化物および亜鉛酸化物のうちの少なくとも一種を含む請求の範囲3に記載の材料。
5. 基材が金属材料または塗装金属板で、基材と酸化チタン系光触媒で形成された層の間にバリア層を備える請求の範囲3に記載の材料。
6. 基材が金属材料または塗装金属板で、基材と酸化チタン系光触媒で形成された層の間にバリア層を備える請求の範囲4に記載の材料。
7. 原料中のチタン化合物とジルコニウム化合物をチタンに対するジルコニウムの原子％比が0.001以上0.5以下の範囲に入るように配合し、チタン化合物とジルコニウム化合物を溶媒中または空気中で反応させ、その生成物を大気雰囲気下で焼成する酸化チタン系光触媒の製造方法。
8. 原料が、ハフニウム化合物、ほう素化合物および亜鉛化合物のうちの少なくとも一種を含む請求の範囲7に記載の酸化チタン系光触媒の製造方法。
9. 酸化チタンおよび結晶質のチタン酸ジルコニウムを主体とし、チタンに対するジルコニウムの原子％比が0.001以上0.5以下である酸化チタン系光触媒の層の形成用の配合材と、有機溶剤もしくは水を含む塗布剤、または、前記酸化チタン系光触媒の層の形成用の配合材と結

着剤を含み、もしくはさらに溶媒を含む塗布剤で基材表面を被覆した後、焼成する前記酸化チタン系光触媒で形成された層を基材表面に備えた材料の製造方法。

10. 酸化チタン系光触媒の層の形成用の配合材が、ハフニウム化合物、ほう素化合物および亜鉛化合物のうちの少なくとも一種を含む請求の範囲9に記載の材料の製造方法。

11. 基材である金属材料または塗装金属板の表面をバリア層を形成する薬液で被覆した後、乾燥してバリア層とし、次いで、前記バリア層の表面を酸化チタンおよび結晶質のチタン酸ジルコニウムを主体とし、チタンに対するジルコニウムの原子%比が0.001以上0.5以下である酸化チタン系光触媒層を形成する薬液で被覆した後、乾燥する酸化チタン系光触媒で形成された層を基材表面に備えた材料の製造方法。

12. 酸化チタンおよび結晶質のチタン酸ジルコニウムを主体とし、チタンに対するジルコニウムの原子%比が0.001以上0.5以下である酸化チタン系光触媒またはこの酸化チタン系光触媒で形成された層を基材表面に備えた材料により、大気中もしくは水中の物質または前記材料表面に付着した物質を光照射下で処理する酸化チタン系光触媒または酸化チタン系光触媒層を表面に備えた材料の使用法。

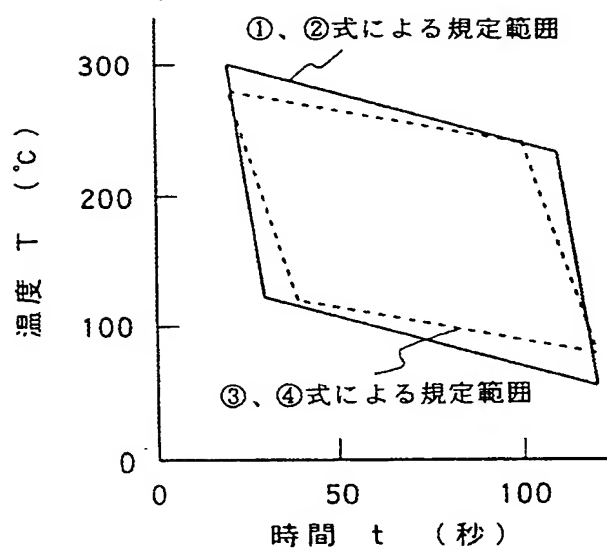
13. 酸化チタン系光触媒が、ハフニウム酸化物、ほう素酸化物および亜鉛酸化物のうちの少なくとも一種を含む請求の範囲12に記載の酸化チタン系光触媒または酸化チタン系光触媒層を表面に備えた材料の使用法。

14. 酸化チタン系光触媒で形成された層を基材表面に備えた材料が、金属材料または塗装金属板を基材とし、基材と酸化チタン系光触媒で形成された層の間にバリア層を備える材料である請求の範囲12に記載の酸化チタン系光触媒層を基材表面に備えた材料の使用法。

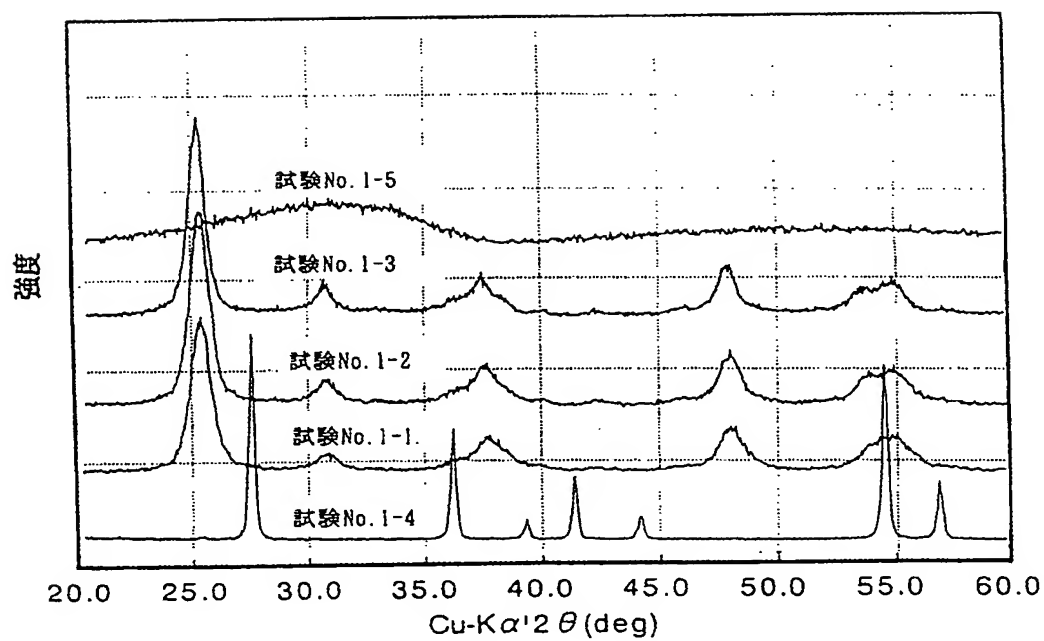
15. 酸化チタン系光触媒で形成された層を基材表面に備えた材料が、

金属材料または塗装金属板を基材とし、基材と酸化チタン系光触媒で形成された層の間にバリア層を備える材料である請求の範囲 13 に記載の酸化チタン系光触媒層を基材表面に備えた材料の使用方法。

第 1 図



第 2 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>6</sup> B01J35/02, 21/06, 23/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>6</sup> B01J35/02, 21/06, 23/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 01-262944, A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 19 October, 1989 (19. 10. 89),	1, 3, 7, 9, 12
Y	Claims ; page 2, lower right column, line 9 to page 3, upper left column, line 3 ; page 3, lower right column, line 17 to page 4, upper left column, line 11 ; page 5, Example 2 (Family: none)	5, 11, 14
Y	JP, 09-071437, A (Nippon Soda Co., Ltd.), 18 March, 1997 (18. 03. 97), Claims (Family: none)	2, 4, 6, 8, 10, 13, 15
Y	JP, 08-257411, A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 8 October, 1996 (08. 10. 96), Claims (Family: none)	5, 11, 14
A	JP, 51-049191, A (Exxon Research & Engineering Co.), 28 April, 1976 (28. 04. 76), Claims & US, 3922235, A & DE, 2531030, A & FR, 2280429, A & GB, 1509784, A & IT, 1039248, B	2, 4, 6, 8, 10, 13, 15
		1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
14 September, 1998 (14. 09. 98)

Date of mailing of the international search report  
22 September, 1998 (22. 09. 98)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP98/02744

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 02-229547, A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 12 September, 1990 (12. 09. 90), Claims & EP, 370523, B1 & CA, 2003464, A & FI, 8905545, A & US, 5082820, A & DE, 68904053, E & KR, 9507578, B1	1-15

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/02744

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> B01J 35/02, 21/06, 23/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> B01J 35/02, 21/06, 23/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996  
 日本国公開実用新案公報 1971-1998  
 日本国登録実用新案公報 1994-1998  
 日本国実用新案掲載公報 1996-1998

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 01-262944, A (株式会社日本触媒) 19. 10 月. 1989 (19. 10. 89), 特許請求の範囲, 明細書第2 頁右下欄第9行-第3頁左上欄第3行, 第3頁右下欄第17行-第 4頁左上欄第11行, 第5頁実施例2, ファミリーなし	1, 3, 7, 9, 12
Y		5, 11, 1 4
Y		2, 4, 6, 8, 10, 1 3, 15
Y	JP, 09-071437, A (日本曹達株式会社) 18. 3月. 1997 (18. 03. 97), 特許請求の範囲, ファミリーなし	5, 11, 1 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 09. 98

国際調査報告の発送日

22. 09. 98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

印

4 D

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3422

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 08-257411, A (松下電工株式会社) 8. 10 月. 1996 (08. 10. 96), 特許請求の範囲, ファミリー なし	2, 4, 6, 8, 10, 1 3, 15
A	J P, 51-049191, A (エクソン・リサーチ・エンド・エ ンジニアリング・コンパニー) 28. 4月. 1976 (28. 0 4. 76), 特許請求の範囲&US, 3922235, A&DE, 2531030, A&FR, 2280429, A&GB, 1509 784, A&IT, 1039248, B	1-15
A	J P, 02-229547, A (株式会社日本触媒) 12. 9月. 1990 (12. 09. 90), 特許請求の範囲&EP, 3705 23, B1&CA, 2003464, A&FI, 8905545, A&US, 5082820, A&DE, 68904053, E&K R, 9507578, B1	1-15



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**